Série A. N°
Nº d'ordre
3 = 2

SUR L'OXYDATION MENAGEE EN PHASE GAZEUSE D'HYDROCARBURES ARYLALIPHATIQUES.

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques enregistrée au C.N.R.S. sous le Numéro AO 1977.

MINKEVITCH-BONAZZOLA Lydia

Soutenue le Décembre 1967 à la FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

devant le Jury : Paris

MM. J.E. DUBOIS

J. JULLIEN

D. LEFORT

R. BEN AIM

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

N° 317. — Oxydation ménagée en phase gazeuse (II) : toluène,

par M. J. JULLIEN et Mme L. MINKEVITCH-BONAZZOLA.

(Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences, Orsay.)

(*Manuscrit reçu le* 20.10.66.)

UNIV. LEIDEN BIBL.

Une technique simple d'oxydation ménagée en phase gazeuse permettant l'obtention de produits de masse moléculaire augmentée ou peu diminuée à haute concentration est appliquée au toluène. Quatre-vingt pour cent de ceux-ci (quatre produits principaux dont, notamment, le dibenzyle et le benzaldéhyde) sont caractérisés et évalués quantitativement. Un mécanisme plausible de cette oxydation est proposé.

Ce mémoire *est le deuxième d'une série* [Première publication : GUEDJ et JULLIEN, (36)] où l'on se propose d'étudier les réactions reconnues complexes des substances organiques les plus simples, les hydrocarbures, avec le réactif d'oxydation le plus simple, l'oxygène moléculaire. Cette étude est développée dans les conditions restrictives ci-après qui nous ont paru intéressantes :

— obtenir une aussi faible quantité que possible de produits dégradés, c'est-à-dire se limiter à des conditions donnant à la réaction un caractère synthétique;

— simplifier autant que possible la situation à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire, au moins dans une première étape, éliminer toute substance catalytique ou susceptible de superposer son action à celle des réactifs initiaux (ou dérivant des réactifs initiaux);

— obtenir des produits(peu dégradés et éventuellement ayant le caractère de produits de synthèse) à haute concentration c'est-à-dire débarrassés de la plus grande partie de matière première.

Ces conditions conduisent, sur le plan technique, à un dispositif expérimental et à un procédé déjà décrit [GUEDJ et l'un de nous (36); GUEDJ (42); Brevet CNRS n° 975-521] caractérisé par la mise en œuvre, à une température suffisante (de l'ordre de 500°), d'un excès d'hydrocarbure par rapport à l'oxygène, et par l'extraction en continu des produits de la réaction.

Si nous nous sommes limités ici aux conditions restrictives ci-dessus, nous nous sommes par contre imposés de dégager le maximum d'informations aussi quantitatives que possible. Dans le domaine étudié les renseignements les plus précis et les plus significatifs ne nous ont pas paru être les constantes de vitesse globales de ces réactions complexes, mais la séparation, l'évaluation quantitative aussi précise que possible et l'identification aussi détaillée que possible des nombreux produits formés; l'obtention de ces derniers résultats a été l'un de nos objectifs principaux.

On peut espérer d'une étude conduite dans ces conditions :

— une meilleure connaissance de ces réactions radicalaires, importantes par le caractère industriel des substances mises en œuvre, mais très mal connues encore au point de vue mécanismes, facteurs de réactivité et notamment influences structurelles;

— l'obtention de résultats éventuellement transposables sans difficulté considérable sur le plan préparatif;

— la possibilité de prévoir et d'étudier facilement l'extension des conditions limitatives initiales, par exemple à l'introduction de catalyseurs, à l'intervention d'un troisième réactif, à l'utilisation d'une matière première hydrocarbonée plus complexe que les hydrocarbures.

Ce travail et les trois suivants ont porté de manière plus particulière sur la série aromatique qui, jusqu'à présent, a fait l'objet de publications beaucoup moins nombreuses que la série aliphatique. De prochaines publications (GUEDJ et l'un de nous, à paraître) présenteront les résultats obtenus avec le cyclopentane et le cycloheptane [à ce sujet voir aussi (42)]. Nous avons soumis à l'oxydation ménagée en phase gazeuse successivement le totuène, l'éthylbenzène, l'isopropylbenzène et le tertiobutylbenzène. Nous exposons ici les résultats relatifs au toluène et, dans les papiers suivants, ceux qui concernent les trois autres hydrocarbures.

Parmi les travaux antérieurs sur *l'oxydation en phase gazeuse du toluène*, on peut citer ceux de BURGOYNE (3) qui ont été effectués dans des conditions expérimentales comparables aux nôtres : il a fait une étude analytique des produits d'oxydation obtenus à la pression atmosphérique et à 408 °C, et a caractérisé à côté de produits gazeux (éthylène, acétylène, hydrogène, etc.) du benzaldéhyde, de l'alcool benzylique, de l'acide benzoïque et des phénols. Plus tard JONES et FENSKE (30) d'une part, KRÖGER et BIGORAJSKI (31) d'autre part, ont également oxydé une série d'hydrocarbures aromatiques parmi lesquels le toluène. Le travail le plus récent portant sur l'oxydation ménagée en phase vapeur du toluène est celui de BARNARD et IBBERSON (39) et (40) qui ont effectué une étude cinétique de la réaction dans un montage statique, puis une étude analytique des produits formés. Ils ont caractérisé entre 450 et 515° benzène, formol, benzaldéhyde, alccol benzylique, acide benzoïque, phénol, quinones, eau oxygénée et des produits gazeux : oxyde de carbone, gaz carbonique, méthane, éthylène, et hydrogène. Ils ont également tenté la séparation par chromatographie en couche mince des constituants du dépôt trouvé sur le tube réactionnel : ils en ont conclu la présence de dibenzyle, anthracène et quinones.

Malgré l'existence de ce travail très complet et récent, il nous semble intéressant de présenter nos propres résultats analytiques qui diffèrent partiellement de ceux de BARNARD et IBBERSON; en particulier le dibenzyle se trouve être le produit transformé de beaucoup le plus abondant dans les conditions expérimentales où nous avons opéré.

Dispositif expérimental et conditions de l'oxydation.

Nous avons soumis le toluène en phase gazeuse, à l'action de l'oxygène à la température de 500° ± 5. Une variation d'une dizaine de degrés sur la température n'entraîne pas de modifications importantes dans la nature et la répartition des produits. Celles-ci sont davantage dépendantes du niveau de l'arrivée de O_2 dans l'évaporateur [fig. 1, p. 1502, réf. (36)]. On peut prévoir, et on a vérifié dans un travail en cours (Ph. MONSACRÉ et l'un de nous), que ce niveau peut être réglé de manière à augmenter considérablement la concentration en aldéhyde dans les produits lourds effectivement isolés. A cette température et dans ces conditions on vérifie que le carbure ne subit pas de craquage appréciable. En effet, si l'on substitue dans les mêmes conditions l'azote à l'oxygène, on retrouve en fin d'expé-

rience 98 % de toluène présent à côté de 2 % de benzène. Le dispositif expérimental utilisé, déjà écrit par GUEDJ et l'un de nous (36), permet de recueillir en concentration importante des produits d'oxydation de moindre dégradation (produits lourds) dont la température d'ébullition est supérieure ou égale à celle de l'hydrocarbure étudié. Dans le cas du toluène leur masse est faible : 10 % environ de la masse totale du carbure et de l'oxygène consommés ; 15 % sont constitués par de l'eau et des produits hydrosolubles, le reste par des produits gazeux non condensables ou des « goudrons » qui ne nous ont pas intéressés ici. Dans l'expérience type reportée nous avons utilisé un débit d'oxygène de 0,32 moles par heure, un débit de carbure de 3,36 moles/h (débit du carbure consommé de 0,053 mole/h), d'où un rapport molaire carbure oxygène dans le réacteur environ égal à 10,5.

Séparation et identification des produits d'oxydation.

Notre travail a porté sur l'identification des produits lourds d'oxydation qui présente un intérêt particulier pour la compréhension du mécanisme réactionnel. Ils constituent (schéma 1) un mélange de six composés essentiels comme le montre la chromatographie en phase gazeuse (voir les conditions sous le schéma I). Nous avons identifié le benzène (4 % des produits transformés), le benzaldéhyde (10 %), l'acide benzoïque (0,7 %), le dibenzyle (71 %), soit au total 85 % des produits transformés. *Les pourcentages figurés pour chacun sur le chromatogramme sont indicatifs ;* ils sont évalués sans correction à partir du calcul de la surface des pics et sont relatifs à l'expérience reportée.

Le benzène **1**, est séparé à partir de la tête de distillation du produit brut d'oxydation par chromatographie en phase gazeuse préparative (sur colonne SE 30 3 m à la température de 100 °C). Il est caractérisé par spectrométrie de masse et par son temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse comparé à celui d'un échantillon authentique.

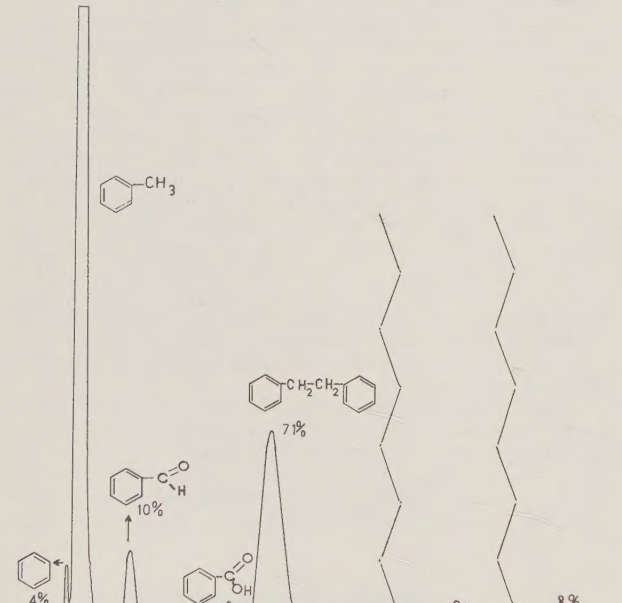


Schéma I. — Chromatogramme des produits bruts d'oxydation du toluène et attribution des pics (fraction lourde). (Temp. 500 °C ; débit d'O_2 0,32 mole/h ; débit de carbure 3,36 moles/h.

Appareil : Aerograph A-700. Colonne : longueur 1,70 m, diamètre 9,5 mm. Phase stationnaire : QF_1 20 % sur brique maille 42-60. Température de colonne 215 °C. Gaz vecteur : hydrogène, 2 cm³/s.

Le benzaldéhyde **2** est préparé et purifié en chromatographie en phase gazeuse (sur colonne fluorosilicone QF_1 20 % 1,70 m à 150 °C). Il est caractérisé par la température de fusion de la 2-4 DNP (235 °C (13).

L'acide benzoïque **3** est également obtenu pur par chromatographie en phase gazeuse préparative (sur colonne QF_1 1,70 m). Il est caractérisé par sa température de fusion (120-121 °C) et son spectre RMN identique à celui d'un échantillon commercial d'acide benzoïque.

Le dibenzyle **4** est séparé sur colonne (méthylsilicone SE 30 3 m) à la température de 220°. Le spectre de masse du produit chromatographiquement pur obtenu présente un pic parent pour M = 182 et une fragmentation principale pour M = 91, la formule brute probable déduite de la mesure du rapport des intensités des pics P + 1 et P + 2 au pic P est de $C_{14}H_{14}$. Ce spectre est conforme à celui du dibenzyle publié par l'American Petroleum Institute (43). Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire (deux protons benzyliques pour 5 protons aromatiques) permettent l'attribution définitive de la formule du dibenzyle au produit isolé par chromatographie.

Discussion.

Les résultats analytiques obtenus sont regroupés dans le schéma II comprenant à sa partie inférieure les produits caractérisés expérimentalement et à sa partie supérieure les intermédiaires probables. Ceux-ci sont conformes aux propositions de BARNARD et IBBERSON (40). Leur évaluation cinétique de l'énergie d'activation de l'étape

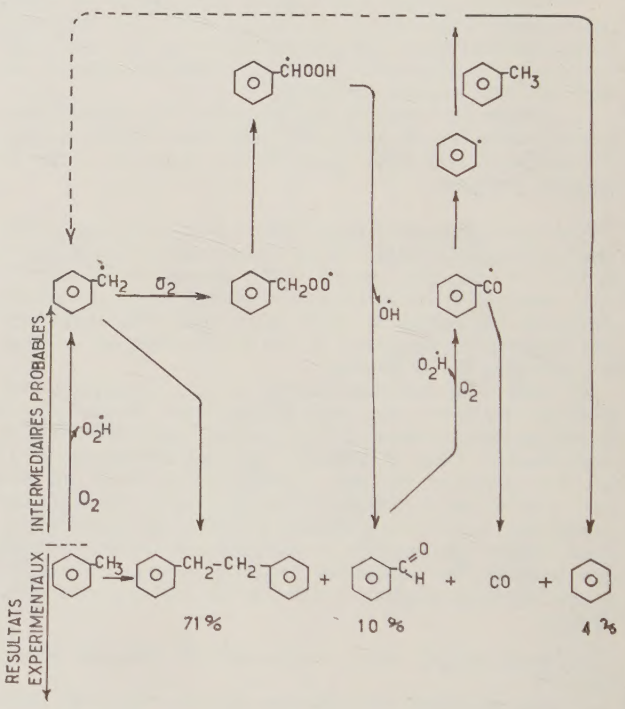


Schéma II. — Produits fournis dans — et description plausible des mécanismes attachés à — l'oxydation ménagée du toluène en phase gazeuse. (Temp. 500 °C, débit d'O_2 0,32 mole/h, débit de carbure 3,36 moles/h).

d'initiation de chaîne est de 30 kcal/par mole. Elle est bien compatible avec une réaction du type

$$\phi CH_3 + O_2 \longrightarrow \phi CH_2^{\bullet} + O_2H^{\bullet}$$

pour laquelle l'énergie d'activation calculée sur la base des énergies de dissociation de liaison admises est $E = 77,5 - 47 = 30,5$ kcal [$D(^{\bullet}O_2 - H) = 47 \pm 2$ kcal/mole (34), $D(\varphi CH_2 - H) = 77,5$ kcal/mole (9)].

L'énergie d'activation de la formation du radical $\varphi CH_2^\bullet$ qui serait égale à 77,5 kcal/mole dans le cas d'un simple craquage de l'hydrocarbure se trouve ainsi réduite à 30,5 kcal/mole.

D'autre part l'énergie d'activation de la réaction qui peut justifier la formation de dibenzyle

$$\varphi CH_2^\bullet + \varphi CH_2^\bullet \longrightarrow \varphi CH_2CH_2\varphi$$

peut être considérée comme négligeable. On peut comprendre ainsi la formation de quantités importantes de dibenzyle par action de l'oxygène sur le toluène alors que dans les conditions et à la température à laquelle nous opérons il ne se forme qu'à l'état de traces par simple craquage.

On peut justifier de même de la manière la plus simple possible la formation de benzaldéhyde qui pourrait provenir de la décomposition et de l'évolution ultérieure du radical peroxy provenant de l'addition d'oxygène sur $\varphi CH_2^\bullet$,

$$\varphi CH_2^\bullet + O_2 \longrightarrow \varphi CH_2OO^\bullet,$$

la formation de l'acide benzoïque et du benzène qui pourraient résulter d'une oxydation partielle du benzaldéhyde formé.

Ces processus probables seront discutés de façon plus approfondie dans le cas des autres hydrocarbures étudiés dans les papiers suivants.

Bibliographie.

V. p. 1812.

N° 318. — Oxydation ménagée en phase gazeuse (III) : éthylbenzène,

par M. J. Jullien et Mme L. Minkevitch-Bonazzola.

(Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences, Orsay.)

Une technique simple d'oxydation ménagée en phase gazeuse permettant l'obtention de produits de masse moléculaire augmentée ou peu diminuée à haute concentration est appliquée à l'éthylbenzène. Quatre vingt dix pour cent de ceux-ci (treize principaux dont, notamment, le styrène et l'acétophénone) sont caractérisés et évalués quantitativement. Un mécanisme plausible de cette oxydation est proposé.

Dans ses travaux portant sur l'oxydation de l'éthylbenzène dans la zone des hautes températures, Burgoyne, après une étude cinétique de la réaction (3) qui lui a permis de proposer une valeur de 41,5 kcal/mole pour l'énergie d'activation globale, a effectué l'étude analytique des produits d'oxydation formés (4). A 380° il a trouvé à côté des produits gazeux (anhydride carbonique et oxyde de carbone) de l'acétophénone, du phénylméthylcarbinol, du benzaldéhyde, de l'acide benzoïque, un diphénol et un peu d'éthylphénols. La quantité de peroxyde est très faible et la déficience du rapport carbone hydrogène laisse présumer la présence d'aromatiques inférieurs et d'hydrocarbures polynucléaires. Après lui J. H. Jones, Fenske, Hutton et Allendorf ont effectué l'analyse de produits d'oxydation de l'éthylbenzène obtenus (30) à une température variant entre 415°-590° dans un réacteur ouvert où une pluie de fines particules solides éliminait la chaleur de réaction et empêchait la combustion. Les produits caractérisés sont essentiellement (en dehors de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique) : le styrène, l'acétophénone et le benzaldéhyde, un peu de benzène et de toluène à partir de 500°. Plus tard, Kröger et Bigorajski (31) ont rapporté des résultats cinétiques concernant l'accumulation de certains produits d'oxydation de l'éthylbenzène (le formaldéhyde, le styrène, le benzaldéhyde, l'acétophénone, l'eau oxygénée, l'éthylène, des acides, du benzène, du toluène, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau).

Ces résultats de la littérature, qu'ils soient cinétiques ou analytiques, montrent la complexité de la réaction d'oxydation ménagée en phase gazeuse.

Afin de franchir une étape dans la compréhension de son mécanisme, nous avons décidé d'effectuer une étude analytique systématique des produits d'oxydation de moindre dégradation.

Dispositif expérimental et condition de l'oxydation.

L'appareil utilisé a été mis au point au laboratoire et décrit par Guedj et l'un de nous (36; brevet CNRS 975521 du 22.05.64). Il nous permet, grâce à un recyclage du carbure non transformé, d'obtenir en concentration importante des produits « d'oxydation lourds », c'est-à-dire dont la température d'ébullition est supérieure ou égale à celle de l'hydrocarbure étudié. Nous avons fait réagir l'hydrocarbure « chromatographiquement » pur et l'oxygène (pureté 98 à 99 %) à 500 °C ± 5; les conditions et caractéristiques de la situation sont les mêmes que précisées p. 1801, dans les 10 premières lignes du § « Dispositif expèrimental... »

Le craquage de l'hydrocarbure étudié est faible : la réaction effectuée en substituant l'azote à l'oxygène à la même température montre par chromatographie la seule présence d'un peu de toluène (2 %) et de styrène (8 %) dans les produits réactionnels, à côté de 90 % d'éthylbenzène non transformé. Notre étude a porté sur les « produits d'oxydation lourds ». Pour une expérience type leur masse constitue 50 % de la masse totale d'oxygène et de carbure consommés, 20 % sont constitués par de l'eau et des produits hydrosolubles, le reste par des gazeux. Les débits d'oxygène et de carbure utilisés sont respectivement 0,16 mole/h et 2,94 moles/h (débit de carbure consommé 0,063 mole/h d'où un rapport molaire oxygène dans le réacteur égal à 18 environ).

Séparation et identification des produits d'oxydation.

La multiplicité des produits formés est mise en évidence par une chromatographie (schéma 1) en phase gazeuse « du mélange brut d'oxydation » (voir les conditions sous le schéma 1). 17 produits transformés sont décelables (cependant certains pics sont dédoublables par utilisation de colonnes de polarité différentes). 13 d'entre eux sont identifiés : ils contiennent environ 90 % des produits transformés. *Les pourcentages figurés pour chacun sur le chromatogramme sont indicatifs : ils sont évalués sans correction à partir du calcul de la surface des pics.*

La technique essentiellement utilisée pour la séparation des produits d'oxydation a été la chromatographie en phase gazeuse. Elle a été effectuée sur des mélanges représentant suivant le cas, soit les fractions de la distillation (colonne à 4 plateaux théoriques environ) du produit brut (5 fractions principales figurées sur le chromatogramme par les lettres A à E), soit des fonctions chimiques déterminées (le groupe des phénols a par exemple été isolé du mélange réactionnel initial par traitement à la soude, puis passage de la phase aqueuse en milieu acide et extraction à l'éther).

Chacun des produits d'oxydation (hormis le benzène et le toluène qui ont été identifiés sur leur mélange par spectrométrie de masse)

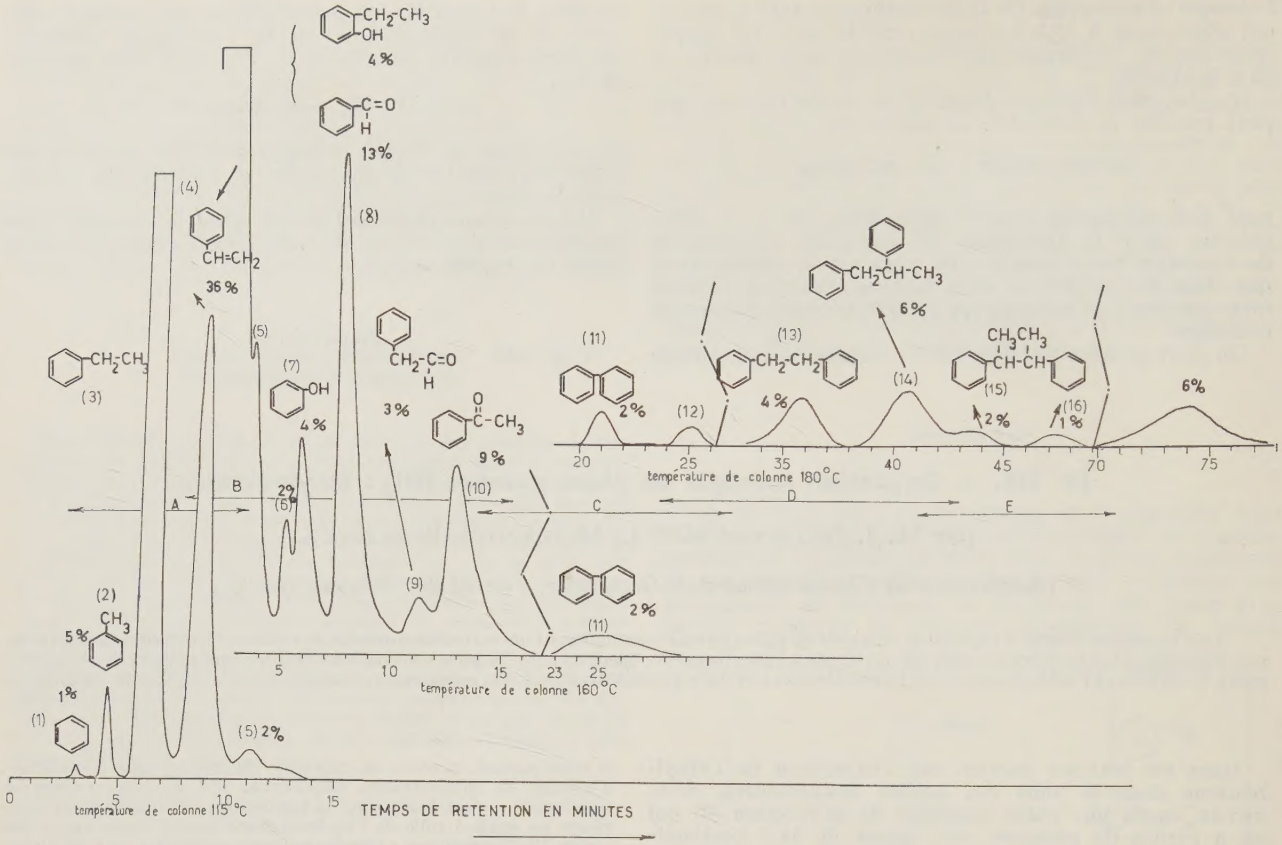


Schéma 1. — Chromatogramme des produits bruts d'oxydation de l'éthylbenzène et attribution des pics (fraction lourde). (Temp. 500°, débit d'O_2 0,16 mole/h, débit de carbure 2,94 moles/h).

Appareil : Aerograph Autoprep A 700.

Colonne I : longueur 1,70 m, diamètre 9,5 mm, phase stationnaire Q.F.$_1$, 20 % sur brique (maille 42-60), température de colonne 115° et 160°, gaz vecteur hydrogène 2 cm³/s.

Colonne II : longueur 3 m, diamètre 9,5 mm, phase stationnaire SE 30 20 % sur brique (maille 45-60), température de colonne 180°, gaz vecteur hydrogène 2 cm³/s.

a ainsi été obtenu pur, puis identifié grâce aux données apportées par l'utilisation des trois méthodes physiques suivantes : Spectrométrie Infrarouge (spectrophotomètre à double faisceau de Leitz Wetzlar), Résonance Magnétique Nucléaire (Varian A 60), Spectrométrie de Masse (Atlas CH$_4$).

Les produits caractérisés sont énumérés dans l'ordre où on les rencontre sur le chromatogramme.

Benzène, toluène (produits **1** et **2**, 1 % et 5 %) identifiés sur la fraction de distillation A. Celle-ci comprend 4 constituants comme le montre une chromatographie en phase gazeuse. Deux d'entre eux sont connus par ailleurs (éthylbenzène non transformé, styrène). Le spectre de masse du mélange effectué à 15 et 70 eV présente à côté des pics parents de ces hydrocarbures aux masses 104 et 106 deux pics importants aux masses 78 et 92. La mesure de leurs intensités, relativement à celles des pics aux masses 104 et 106, montre qu'ils ne peuvent être attribués seulement aux pics de fragmentation de l'éthylbenzène et du styrène : nous les avons attribués aussi aux pics moléculaires du benzène et du toluène. Cette attribution est confirmée par coïncidence, en chromatographie en phase gazeuse, des temps de rétention des composés inconnus du mélange avec ceux d'échantillons authentiques de benzène et de toluène.

Le styrène (produit **4**, 36 %) est isolé à l'état pur par chromatographie préparative en phase gazeuse àpartir de la fraction de distillation A sur colonne méthylsilicone SE 30, 3 m (remplissage de brique à granulométrie 42/60) à la température de 130 °C. Sa pureté est vérifiée sur colonne polaire (UP 20 % sur chromosorb 6 m) à latempérature de 120°.

Les données spectrales obtenues pour **4** et qui nous permettent de conclure au styrène sont :

— le spectre de masse (accélération électronique 70 ev) qui présente un pic parent pour la masse M = 104 ; la mesure du rapport des intensités des pics P + 1 et P + 2 au pic P laisse en outre supposer une formule brute C_8H_8 ;

— le spectre infrarouge identique à celui d'un échantillon commercial chromatographiquement pur de styrène ;

— le spectre de résonance magnétique nucléaire conforme aux données de la littérature (22).

Le phénol et le benzaldéhyde (produits **7** et **8**, 4, et 13 %) obtenus d'abord en mélange sur colonne SE 30 3 m à la température de 135 °C à partir de la fraction de distillation B, sont dédoublés ensuite sur colonne fluorosilicone 20 % QF$_1$ 1,70 m à 135° (« fire brick » 42/60).

Les données spectrales (RMN, IR) relatives à **7** et **8** permettant de conclure respectivement au phénol et au benzaldéhyde. Ce dernier est confirmé également par la température de fusion de la 2,4 DNPH (235°) conforme aux données de la littérature [Hass-Bender (13)].

L'ortho-éthylphénol (produit **8**, 4 %) est séparé à partir du groupe de phénols et acides (extrait du produit brut d'oxydation par traitement à la soude) sur colonne SE 30 de 3 m à 150 °C. Sa pureté est vérifiée sur colonne polaire. Les données IR (absorption à 3 620 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de OH libre, et à 1 380 cm^{-1} caractéristique de la vibration de déformation symétrique de CH$_3$) et de résonance magnétique nucléaire (4 H aromatiques vers 6,8 ppm, 2 H benzyliques vers 2,6 ppm en α de 3 H méthylique vers 1,15 ppm, 1 H vers 5,15 ppm, appartenant probablement à un groupe hydroxyle) sont compatibles avec l'éthylphénol *ortho* ou *méta* (le *para* est éliminé par le fait même que le spectre RMN ne soit pas de type A_2B_2). La confrontation des spectres RMN des *ortho* et *méta* éthylphénols Fluka ainsi que de leur temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse avec les données correspondantes relatives à l'échantillon à caractériser conduisent à la conclusion que le produit **8** est l'*ortho*-éthylphénol.

La présence de *m*-éthylphénol est très probable; nous avons eu en main des mélanges donnant le même spectre RMN qu'un mélange artificiel d'échantillons authentiques de *o*- et *m*-éthylphénols.

Le phénylacétaldéhyde (produit **9**, 3 %) est séparé à partir de la fraction B de distillation sur colonne QF_1 1,70 m fluorosilicone à 20 % à 135°. Sa pureté est vérifiée sur colonne SE 30 3 m à 130°. Les données spectrales obtenues sur **9** et permettant de conclure au phénylacétaldéhyde sont les suivantes :

— Spectre de masse : pic parent P pour M = 120, formule brute probable de C_8H_8O à partir de la mesure du rapport des intensités des pics P + 1 et P + 2 au pic P, fragmentations principales pour M = 91 et 92 laissant présumer de la présence d'un groupement φCH_2 dans la molécule.

— Spectre infrarouge suggérant la présence d'un groupement aldéhydique par ses bandes d'absorption à 2 720 cm^{-1} (vibration de valence du CH) et 1 715 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence du C = O.

— Spectre de résonance magnétique nucléaire : suggérant 5 protons aromatiques, 2 protons benzyliques en α d'un H aldéhydique; identique à celui d'un échantillon commercial (Fluka) de phénylacétaldéhyde.

L'acétophénone (produit **10**, 9 %) est séparée de la fraction de distillation B sur colonne QF_1 1,70 m à 135°. Sa pureté est vérifiée sur colonne SE-30, 3 m à 130°. Elle est identifiée par ses spectres IR et RMN. De plus, il y a identités des spectres IR d'un échantillon commercial chromatographiquement pur d'acétophénone et de **10**.

L'ortho-vinyphénol a été séparé par chromatographie en mélange avec l'*o*-éthylphénol; sa présence est probable car ce mélange donnait le même spectre RMN qu'un mélange artificiel d'*o*-vinyl et d'*o*-éthylphénol.

Le diphényle (produit **11**, 2 %) est séparé à partir de la fraction de distillation C du brut sur colonne SE 30,3 m, à la température de 180 °C. Les données relatives au produit chromatographiquement pur sont : — F = 70, compatible avec le point de fusion d'un échantillon authentique; — une masse moléculaire de 154 donnée par le spectre de masse et une formule brute probable de $C_{12}H_{10}$ (d'après la mesure du rapport des intensités des pics P + 1 et P + 2 au pic P); — enfin un spectre RMN identique au spectre d'un échantillon de diphényle authentique.

Le dibenzyle (produit **13**, 4 %) est séparé de la fraction de distillation D par chromatographie sur colonne SE 30 à 190 °C. Il est identifié par spectrométrie de masse : pic moléculaire M = 182; formule brute probable $C_{14}H_{16}$ et fragmentation principale pour M = 91; par son spectre RMN indiquant que les H benzyliques sont dans le rapport de 2 à 5 par rapport aux H aromatiques; par sa température de fusion 51 °C [52° d'après Zartman Adkins (1)].

Le diphényl-1-2 propane (produit **14**, 6 %) est séparé sur la fraction de distillation D à 190° par chromatographie sur SE 30, 3 m.

— Le spectre infrarouge du produit pur montre qu'il s'agit d'un carbure aromatique possédant un groupement CH_3 (absorption à 1 380 cm^{-1}); la masse moléculaire donnée par spectrométrie de masse est égale à 196, la formule brute probable est $C_{15}H_{16}$ (les fragmentations principales correspondent aux masses 91, 104 et 105).

— Le spectre de résonance magnétique nucléaire nous apprend que la distribution de protons est la suivante : 10 protons aromatiques pour 3 protons méthyliques en α d'un H, 3 protons formant un multiplet complexe.

La formule la mieux compatible avec ces données est celle du diphényl-1-2 propane.

Le diphényl-2-3 butane (thréo produit **15**, 2 %) est séparé de la fraction de distillation E à 195° sur colonne 6 m, 30 % SE 30 sur chromosorb 42/60.

— Le spectre de masse donne la masse moléculaire de 210 (fragmentations principales 104 et 105), le spectre IR montre la présence d'un CH_3 (1 380 cm^{-1}); le spectre RMN est conforme au spectre du diphényl-2,3 butane (33).

Le diphényl-2,3 butane (érythro produit **16**, 1 %) est séparé sur la fraction de distillation E à 195° sur colonne 6 m à 30 % SE 30 : le spectre de masse est identique à celui du diphényl-2,3 butane thréo; le spectre de RMN permet la différenciation : il est conforme au spectre du diphényl-2,3 butane méso publié par A. Bothner-By et C. Naar-Colin (33); la température de fusion du produit chromatographiquement pur est de 123 °C [124° pour le diphényl-2,3 butane méso selon Barber, Slack et Woolman (6)].

Discussion.

Les résultats analytiques obtenus sur l'oxydation en phase gazeuse vers 500 °C de l'éthylbenzène, nous permettent de suggérer et de discuter son mécanisme probable. Celui que nous proposons à titre exploratoire nous paraît le plus simple possible compatible avec la nature des produits formés et les travaux antérieurs (voir schéma 2).

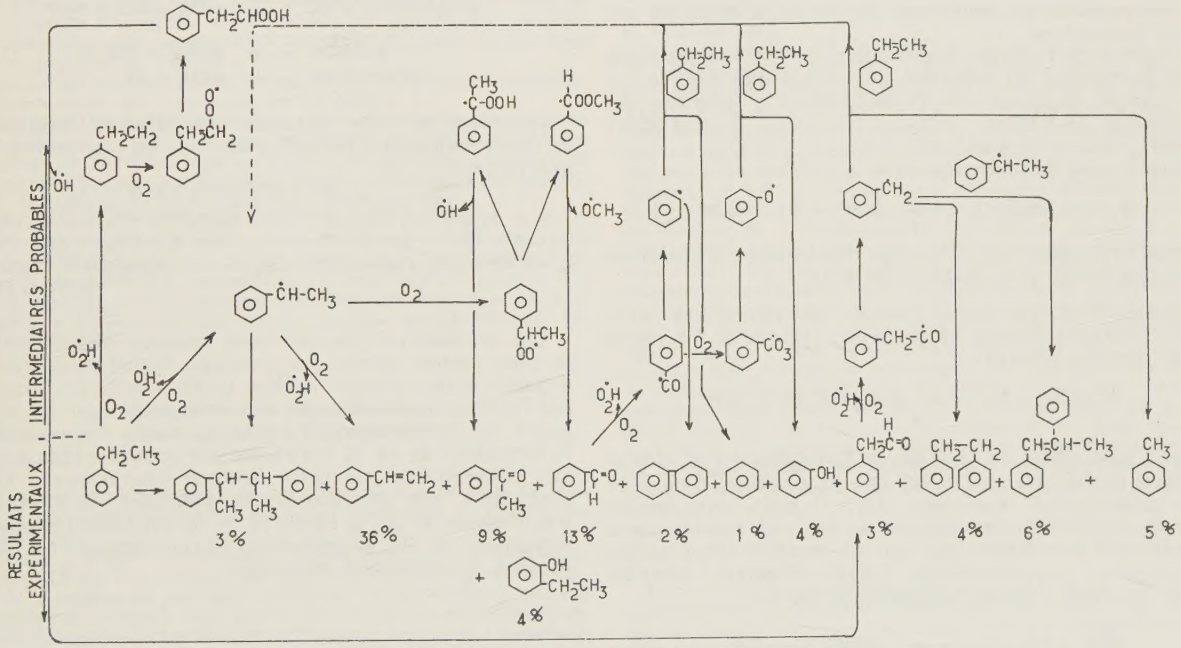


Schéma 2. — Produits fournis dans — et description plausible des mécanismes attachés à — l'oxydation ménagée de l'éthylbenzène en phase gazeuse
(Temp. 500° débit d'O_2 0,16 mole/h, débit de carb. 2,94 moles/h).

Une réaction *d'initiation de chaîne* possible serait le craquage thermique partiel de l'hydrocarbure. Badger et Kimber (28) ont étudié la pyrolyse à 700 °C d'éthylbenzène marqué en α au ^{14}C. Ils ont montré en mesurant l'activité des produits formés l'importance des réactions :

$$\phi CH_2CH_3 \xrightarrow[a]{} \phi CH_2^\bullet + CH_3^\bullet$$

$$\phi CH_2CH_3 \xrightarrow[b]{} \phi^\bullet + {}^\bullet CH_2CH_3$$

$$\phi CH_2CH_3 + R^\bullet \xrightarrow[c]{} RH + \phi CH^\bullet CH_3$$

Le radical phényléthyle se forme toutefois aussi à partir d'une rupture de liaison C-H en position benzylique

$$\phi CH_2CH_3 \xrightarrow[d]{} \phi \overset{\bullet}{C}HCH_3 + H^\bullet$$

Les réactions (*a*) et (*d*) sont envisagées comme des réactions d'initiation de chaîne probable par Bigorajski et Kröger (31).

Cependant nous avons vérifié que ce craquage est faible aux températures auxquelles on opère. D'autre part l'énergie d'activation des réactions (*a*) et (*d*) (qui est voisine de l'énergie de dissociation C-C dans le premier cas soit 63 kcal/mole, C-H dans le deuxième cas soit 75 kcal/mole) est très grande. Aussi, il nous paraît plus vraisemblable, ce qui est généralement admis, que l'initiation de chaîne se fasse essentiellement par interaction entre l'oxygène et l'hydrocarbure de départ par une réaction du type :

$$RH + O_2 \xrightarrow[e]{} R^\bullet + O_2H^\bullet$$

Un argument en sa faveur est le fait bien connu que l'oxygène à l'état de traces catalyse la pyrolyse de différents composés. Par exemple Appleby, Avery, Merbott et Sartor (17) qui ont étudié l'action de l'oxygène sur le butane entre 496 et 526° ont montré que 0,5 % d'oxygène multipliait par 100 la vitesse de décomposition du butane. Dans un travail plus récent Niclause et Martin (41) interprétaient l'effet accélérateur de petites quantités d'oxygène sur la pyrolyse de propane et d'isopentane par l'apparition de nouveaux processus d'initiation de chaîne homogènes.

D'autre part l'énergie d'activation de (*e*), évaluée selon l'effet thermique, est présumée plus faible que dans le cas d'un simple craquage de l'hydrocarbure : [énergies de dissociation de liaison : $D(^\bullet O_2 - H) = 47 \pm 2$ kcal (34); $D(\varphi(CH_3)HC) = 75$ kcal (16)].

Dans le cas de l'éthylbenzène :

$$\phi - CH_2CH_3 + O_2 \xrightarrow[f]{} \phi CH^\bullet - CH_3 + O_2H^\bullet$$

cette évaluation pour l'énergie d'activation d'initiation de chaîne serait $E = 75\text{-}47 = 28$ kcal.

Quoique l'attaque sur le carbone secondaire soit favorisée, on ne peut exclure, en outre une attaque de l'oxygène sur le carbone primaire.

$$\phi CH_2CH_3 + O_2 \xrightarrow[g]{} \phi - CH_2CH_2^\bullet + O_2H^\bullet$$

Deux possibilités de réaction de l'oxygène sur le radical primaire formé, qui entraînent une propagation de chaîne sont couramment invoquées (14). Il peut soit donner un radical peroxy par addition de O_2, soit conduire à la formation d'un oléfine (15) par abstraction d'un atome d'hydrogène supplémentaire [cette dernière réaction serait favorisée à haute température (35)] :

$$\phi \overset{\bullet}{C}H - CH_3 + O_2 \longrightarrow \phi CH(OO_\bullet) - CH_3$$

$$\phi CH_2 - CH_2^\bullet + O_2 \longrightarrow \phi CH_2 - CH_2 - OO_\bullet$$

$$\phi \overset{\bullet}{C}H - CH_3 + O_2 \longrightarrow \phi CH = CH_2 + O_2H^\bullet$$

Le radical peroxy peut continuer la chaîne en se décomposant directement ou, d'après Semenov (38) après une isomération par transfert de groupe ou d'hydrogène. On peut justifier simplement ainsi la formation de benzaldéhyde et d'acétophénone à partir de φ-$CH(OO_\bullet) - CH_3$

$$\phi CH(OO_\bullet) - CH_3 \begin{cases} \nearrow \phi \overset{\bullet}{C}(OOH) - CH_3 \rightarrow \phi CO - CH_3 + \overset{\bullet}{O}H \\ \searrow \phi \overset{\bullet}{C}(OOCH_3) - H \rightarrow \phi CHO + O\overset{\bullet}{C}H_3 \end{cases}$$

On ne peut toutefois pas exclure le schéma de Bigorajski (31) qui suppose que le benzaldéhyde provient de l'oxydation ultérieure de styrène. De la même façon simple on peut expliquer la formation de phénylacétaldéhyde à partir de

$$\phi - CH_2 - CH_2OO^\bullet \longrightarrow \phi - CH_2CH^\bullet - OOH \longrightarrow \phi - CH_2CHO + OH^\bullet$$

Par ailleurs, il est généralement admis que les aldéhydes subissent une oxydation ultérieure, la 1re étape étant l'abstraction de l'hydrogène du groupe carbonyle; Barnard et Ibberson (40) justifient ainsi la formation de benzène et de phénol à partir du benzaldéhyde, et cette interprétation nous semble suffisante pour expliquer notre tableau expérimental :

$$\phi CHO + O_2 \longrightarrow \phi \overset{\bullet}{C}O + \overset{\bullet}{O}_2H.$$

$$\phi \overset{\bullet}{C}O \longrightarrow \phi^\bullet + CO$$

$$\phi^\bullet + RH \longrightarrow \phi H + R^\bullet$$

$$\phi CO + O_2 \longrightarrow \phi CO_3^\bullet \longrightarrow \phi O_\bullet + CO_2$$

$$\phi O^\bullet + RH \longrightarrow \phi OH + R^\bullet$$

Mais elle n'est évidemment pas limitative. Par exemple, ces mêmes auteurs envisagent la formation de phénol à partir du radical φ-$CH^\bullet_2$:

$$\phi CH_2^\bullet + O_2 \longrightarrow \phi CH_2 - OO^\bullet \longrightarrow \phi O^\bullet + CH_2O$$

De même, on peut justifier la formation de toluène comme suit :

$$\phi CH_2 - CHO + O_2 \longrightarrow \phi CH_2 - \overset{\bullet}{C}O + O_2H^\bullet$$

$$\phi CH_2\overset{\bullet}{C}O \longrightarrow \phi CH_2^\bullet + CO$$

$$\phi CH_2^\bullet + RH \longrightarrow \phi CH_3 + R^\bullet$$

Les réactions entre radicaux (40) dites de terminaison de chaîne suffisent à justifier dans tous les cas nos résultats analytiques.

$$\phi^\bullet + \phi^\bullet \longrightarrow \phi - \phi$$

$$\phi - CH_2^\bullet + \phi - CH_2^\bullet \longrightarrow \phi - CH_2 - CH_2 - \phi$$

$$\phi - CH_2^\bullet + \phi - (CH^\bullet) - CH_3 \longrightarrow \phi - CH_2 - CH\phi - CH_3$$

$$\phi - CH^\bullet - CH_3 + \phi - CH^\bullet - CH_3 \longrightarrow (CH_3)(\phi)CH - CH(CH_3)(\phi)$$

thréo et érythro

Les mécanismes proposés nous amènent ainsi à justifier la plus grande partie des produits transformés (68 %) à partir d'une attaque initiale préférentielle de l'oxygène sur l'hydrogène benzylique, plus vulnérable que les hydrogènes des méthyles dont l'attaque serait responsable de la formation de 18 % seulement des produits transformés. Les conséquences de cette attaque benzylique à 68 % sont, dans nos conditions, des réactions de synthèse à concurrence de 25 % (dont 22 % de synthèse de produits oxygénés) et de dégradation à concurrence de 43 % (dont 4 % seulement oxygénés).

Bibliographie.

Voir p. 1812.

N° 319. — Oxydation ménagée en phase gazeuse (IV) : isopropylbenzène,

par M. J. JULLIEN et Mme L. MINKEVITCH-BONAZZOLA.

(Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences, Orsay.)

Une technique simple d'oxydation ménagée en phase gazeuse permettant l'obtention de produits de masse moléculaire augmentée ou peu diminuée à haute concentration est appliquée à l'isopropylbenzène. Quatre-vingt-treize pour cent de ceux-ci (onze produits principaux dont, notamment, l'acétophénone, la benzylméthylcétone et l'α-méthyl styrène) sont caractérisés et évalués quantitativement. Un mécanisme de cette oxydation est proposé.

Les travaux antérieurs publiés et accessibles dans ce domaine sont encore moins nombreux que pour l'éthylbenzène. A côté d'études cinétiques en général effectuées en phase liquide et à basse température [par exemple détermination de constantes de vitesse de propagation et de rupture de chaîne dans l'oxydation du cumène (32), cinétiques d'oxydation simultanées du cumène et de l'éthylbenzène (37)], à côté des travaux en présence de catalyseurs (12), nous avons relevé notamment une publication concernant les résultats analytiques d'oxydation en phase gazeuse à haute température, celle de J. JONES, FENSKE, HUTTON et ALLENDORF (30) qui ont oxydé l'isopropylbenzène à 525-560° et sous la pression atmosphérique. Le réacteur utilisé est un tube ouvert où une pluie de fines particules solides empêchent la combustion en éliminant la chaleur de réaction. Les produits caractérisés sont le styrène, l'α-méthylstyrène, l'acétophénone, le benzaldéhyde à côté d'un peu de benzène et de toluène.

Dispositif expérimental et conditions de l'oxydation.

Le dispositif expérimental est identique au précédent (ci-dessus p. 1 II). Il nous permet d'obtenir en concentration importante des produits d'oxydation « de moindre dégradation » dont la température d'ébullition est supérieure ou égale à celle de l'isopropylbenzène. Ils constituent les produits d'oxydation que nous avons qualifiés de « lourds ».

Les conditions expérimentales ont été fixées de la façon suivante : la température de l'oxydation est de 500° ± 5.

Les conditions et caractéristiques de la réaction sont les mêmes que précisées p. 1801, 10 premières lignes du dernier alinéa. Le craquage de l'hydrocarbure est faible : une expérience menée à la même température en substituant l'azote à l'oxygène montre que 9 % de carbure est transformé en α méthylstyrène.

Les produits d'oxydation lourds qui ont fait l'objet de notre étude constituent 40 à 45 % de la masse totale d'oxygène et de carbure consommés, 22 % environ sont constitués par de l'eau et des produits hydrosolubles, le reste par des gazeux. Les débits d'oxygène et de carbure sont respectivement 0,16 et 2,58 mole/h, le rapport molaire carbure oxygène dans le réacteur est environ de 16.

Séparation et identification des produits d'oxydation.

Ils forment un mélange complexe dont les constituants figurent sur le chromatogramme du schéma I (voir sous ce schéma les conditions).

Treize produits transformés apparaissent sur ce chromatogramme, *leurs pourcentages respectifs sont évalués à partir du calcul de la surface ses pics, sans correction;* 10 d'entre eux ont été caractérisés; ce sont, dans l'ordre des temps de rétention croissants : le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le styrène, l'α-méthylstyrène, le β-méthylstyrène, le benzaldéhyde, l'acétophénone, la benzylméthylcétone, le phénol. Nous avons en outre caractérisé l'acide benzoïque ne figurant pas sur le chromatogramme (à cause de la température limite d'utilisation de la phase stationnaire de la colonne). Les neuf premiers produits ont été séparés en chromatographie en phase gazeuse préparative à partir des fractions de distillation du produit brut d'oxydation (5 fractions figurées grossièrement par les lettres A à E sur le chromatogramme), les deux autres à partir du groupe des acides et phénols isolé préalablement.

Nous avons ensuite caractérisé l'échantillon pur obtenu, soit par des méthodes chimiques, soit par des données apportées par son spectre infrarouge (spectrophotomètre Leitz Wetzlar à double faisceau), de masse (Atlas CH_4) et de résonance magnétique nucléaire (Varian A 60).

Les produits **1**,**2**,**3** *(benzène 1 %. toluène 2 %, éthylbenzène 4 %)* sont caractérisés à partir de la fraction de distillation A. Sa chromatographie (colonne méthylsilicone SE 30, 1,70 m, 100°) montre qu'elle contient 6 constituants dont 3 sont connus par ailleurs : le cumène non transformé, le styrène, l'α-méthylstyrène. Un spectre de masse de mélange effectuée à 15 et 70 eV montre des pics importants aux masses 78, 92 et 106 que l'on attribue aux pics parents du benzène, toluène, éthylbenzène. La mesure de leurs intensités relativement à celles des pics 120, 104, 118 montre que l'on ne peut les attribuer seulement aux pics de fragmentation du cumène, styrène et α-méthylstyrène. La présence du benzène, toluène et éthylbenzène est confirmée en outre par chromatographie en phase gazeuse.

*Le styrène (***5**, *6 %)* est séparé à partir de la fraction de distillation B (colonne silicone GESF 96 à 20 % sur brique pilée, granulométrie 42/60, longueur 6 m, à 120 °C).

Sa pureté est vérifiée sur colonne polaire (Ucon Polar 20 % sur brique pilée, granulométrie 22/60, 2,5 m, 110°). Le produit ainsi isolé est caractérisé par l'identité de son spectre Infrarouge avec celui du styrène du commerce fraîchement distillé. De plus le spectre de RMN est conforme à celui publié par FESSENDEN et WAUGH (22).

*L'α-méthylstyrène (***7**, *22 %)* est séparé sur colonne (GESF 96 silicones 20 % « firebrick » 42/60 6 m à 130 °C). Sa pureté est vérifiée sur colonne polaire (Ucon Polar 20 %, « firebrick » 22/60, à la température de 115 °C). L'α-méthylstyrène ainsi isolé est caractérisé par comparaison avec un échantillon commercial : on constate une identité des spectres d'absorption infrarouge, des temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse (sur colonne UP 2,5 m). D'autre part, le spectre d'absorption ultraviolet (maximum d'absorption 242 mμ, $\log \varepsilon = 3{,}92$) est conforme au résultat de Y. HIRSCHBERG (11) (243,5 mμ $\log \varepsilon = 3{,}96$).

*Le β-méthylstyrène trans (***8**, *3 %)* est séparé sur colonne (silicone GESF- 96, 140 °C et SE-30, 145 °C). La nature du produit chromatographiquement pur est déterminée de façon suivante : son spectre infrarouge est celui d'un carbure aromatique présentant une bande d'absorption vers 965 cm^{-1} (caractéristique des vibrations de déformation hors du plan du groupement — CH = CH — *trans*) et une bande vers 1 380 cm^{-1} (vibrations de déformation symétriques du groupe CH_3). Une oxydation permanganique menée suivant la technique indiquée par Lee IRVIN SMITH, C. F. ROUAULT (5) conduit à de l'acide benzoïque caractérisé par son point de fusion (cette température de fusion ne s'abaisse pas en mélangeant le produit d'oxydation permanganique avec de l'acide benzoïque commercial). Son spectre UV présente des max d'absorption aux longueurs suivantes : 293 mμ, 283 mμ, 248 mμ; log ε correspondant 2,84, 3,05, 4,20; (les données relatives au β-méthylstyrène sont 2 930 Å, 2 840 Å, 2 460 Å $\log \varepsilon = 2{,}84$, 2,99 et 4,25, 11).

La formule du β-méthylstyrène *trans* pour **8** est confirmé par confrontation de son spectre infrarouge avec celui d'un échantillon de β-méthylstyrène *trans* synthétisé par déshydratation de phényléthylcarbinol sur bisulfate de potassium (2).

En outre, la présence de β-méthylstyrène *cis* est probable : il a été obtenu en mélange avec le β-méthylstyrène *trans* dans une fraction de chromatographie.

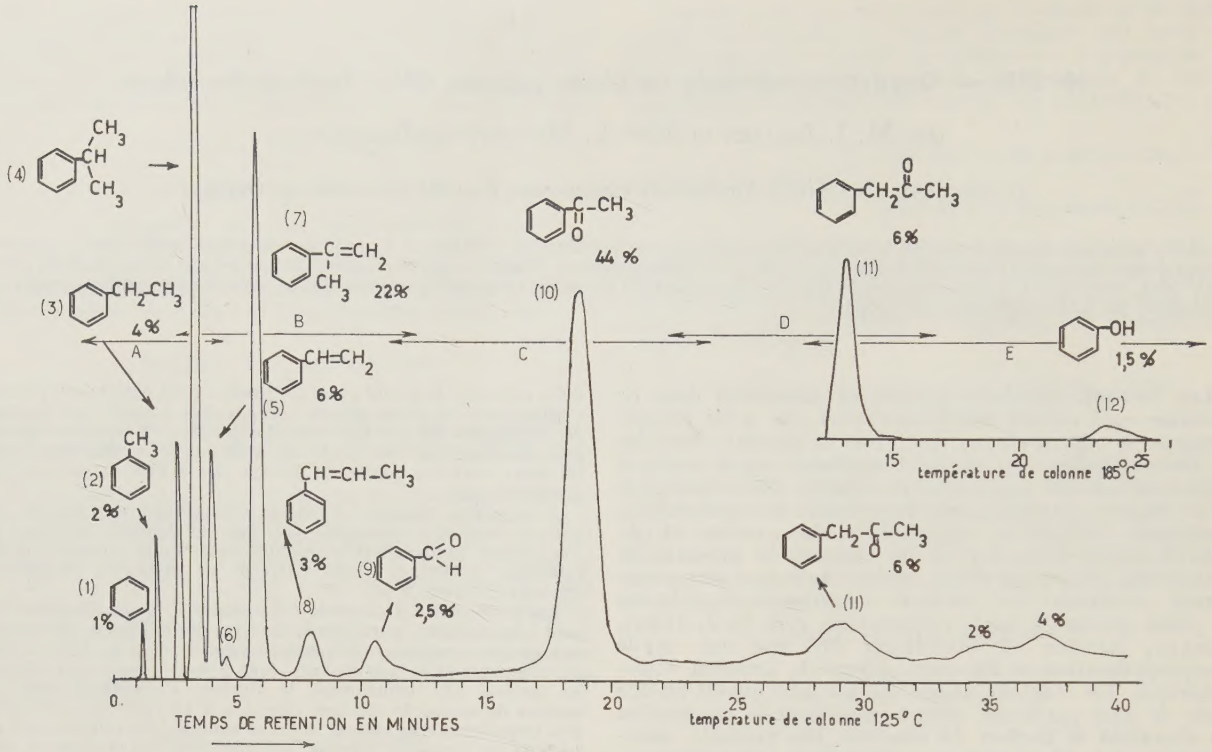


Schéma I. — Chromatogramme des produits bruts d'oxydation de l'isopropylbenzène et attribution des pics (fraction lourde). (Temp. 500°, débit d'O_2 0,16 mole/h, débit de carb. 2,58 moles/h).

Appareil : Aerograph Autoprep A. 700.

Colonne : longueur 2,5 m, diamètre 6,25 mm, phase stationnaire Ucon Polar 20 % sur brique (maille 40-50), températures de colonne 125 et 185°, gaz vecteur hydrogène 2 cm^3/s.

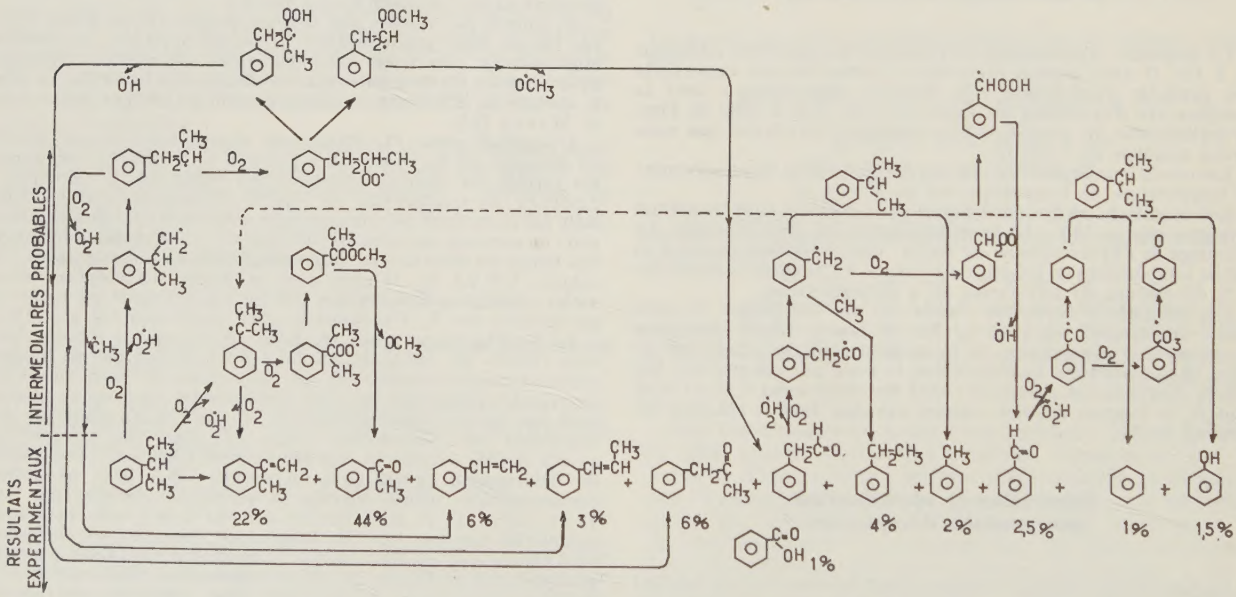


Schéma II. — Produits fournis dans — et description plausible des mécanismes attachés à — l'oxydation ménagée de l'isopropylbenzène en phase gazeuse. (Temp. 500° débit d'O_2 0,16 mole/h, débit de carb. 2,58 moles/h).

Le benzaldéhyde (**9**, 2,5 %) a été séparé en chromatographie sur colonne (Ucon Polar 20 % FB 40/60, 2,5 m à 125°). Sa pureté a été vérifiée de même (colonne GESF 96 à 150°). Il a été caractérisé par spectrométrie Infrarouge et par température de fusion de la 2-4 Dinitro phenil hydrazone (236°) conforme aux données de la littérature.

L'acétophénone (**10**, *44 %*), est séparée sur colonne (Ucon Polar 2,5 m à 135°) et purifiée de même (colonne GESF 96 à 155 °C). Elle est caractérisée par son spectre infrarouge (confrontation avec le spectre d'un échantillon d'acétophénone commerciale rectifiée).

La benzylméthylcétone (**11**, 6 %) est séparée sur colonne (QF_1,

1,70 m à 135°). La pureté est vérifiée sur colonne apolaire (GESF 96,6 m, 170 °C). Elle est caractérisée par spectrométrie de masse : pic parent à la masse 134; la formule brute évaluée à partir de la mesure du rapport des intensités des pics P + 1 et P + 2 au pic P est $C_9H_{10}O$; une preuve définitive est donnée par la confrontation des spectres infrarouge d'un échantillon commercial de benzylméthylcétone et de produit séparé en chromatographie.

*Le phénol (***12***, 1,5 %) et l'acide benzoïque (***13***, 1 %)* sont séparés en chromatographie à partir d'un mélange provenant du traitement du produit brut d'oxydation par la soude, puis passage de la phase aqueuse en milieu acide et extraction de l'éther. Ils sont obtenus à l'état pur sur colonne méthylsilicone (SE 30,3 m à 145°). Le phénol est caractérisé par son spectre Infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. L'acide benzoïque est caractérisé par son point de fusion (121 °C), son spectre de masse (Pic moléculaire pour M = 122, fragmentation aux masses 77 et 105 M — OH^-), son spectre RMN conforme à celui d'un échantillon authentique.

Les produits ainsi caractérisés constituent 93 % des produits transformés. Dans un souci de parallélisme avec le travail effectué sur l'éthylbenzène, nous avons voulu rechercher la présence de carbures polynucléaires. Pour cela nous avons éliminé les produits oxygénés par filtration du produit brut d'oxydation sur alumine neutre Fluka type 507 C activée par chauffage pendant une nuit à 120°. Nous avons ensuite distillé le mélange de carbures ainsi obtenu. Le spectre de masse à 15 et 70 eV des différentes fractions permet de reconnaître les pics moléculaires des carbures déjà caractérisés : benzène, toluène, éthylbenzène, styrène, α-méthyl et β-méthylstyrènes. D'autre part, on peut signaler la présence probable de naphtalène (M = 128), de diphényle (M = 154) et de diphényl méthane (M = 168) en très petites quantités.

Discussion.

Comme dans le cas de l'éthylbenzène, les résultats analytiques obtenus nous permettent de proposer, à titre d'essai, le mécanisme réactionnel le plus simple possible compatible avec nos données. A côté d'un craquage partiel possible de l'hydrocarbure

$$\phi CH(CH_3)-CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{} \phi\dot{C}H-CH_3 + \dot{C}H_3 \quad (a) \\ \xrightarrow{} \phi\dot{C}(CH_3)-CH_3 + H^\bullet \quad (b) \end{cases}$$

la réaction d'initiation de chaîne la plus probable, pour des raisons exposées pour l'éthylbenzène est :

$$\phi CH(CH_3)-CH_3 + O_2 \xrightarrow{c} \phi\dot{C}(CH_3)-CH_3 + \dot{O}_2H$$

En effet, l'évaluation de l'énergie d'activation de la réaction (supposée égale à son effet thermique) donne
$^\bullet E = 74\text{-}47 = 27$ kcal/mole [$D(^\bullet O_2 - H) = 47 \pm 2$ kcal (34); $D(\varphi(CH_3)_2C-H) = 74$ kcal (16)]

D'autre part si l'attaque de l'oxygène se porte sur le carbone primaire on peut avoir

$$\phi HC(CH_3)-CH_3 + O_2 \xrightarrow{d} \phi CH(CH_3)-CH_2^\bullet + {}^\bullet O_2H$$

Le radical Φ CH $(CH_3)-CH_2^\bullet$ peut se dégrader en entraînant la formation de styrène par perte d'un méthyle

$$\phi CH(CH_3)-CH_2^\bullet \xrightarrow{e} \phi CH=CH_2 + \dot{C}H_3$$

ou s'isomériser; Slaugh et Raley (26) justifient ainsi la formation de propylbenzène à partir d'isopropylbenzène en présence de sources de radicaux libres

$$\phi CH(CH_3)-CH_2^\bullet \xrightarrow{f} \phi CH_2-\dot{C}H-CH_3$$

Les radicaux ainsi formés en (*c*) et (*f*) peuvent évoluer de deux façons :
soit conduire à un éthylénique par abstraction d'un hydrogène supplémentaire comme l'ont proposé Lewis et von Elbe (15)

$$\phi\dot{C}(CH_3)-CH_3 + O_2 \longrightarrow \phi C(CH_3)=CH_2 + \dot{O}_2H$$
$$\phi CH_2-\dot{C}H-CH_3 + O_2 \longrightarrow \phi CH=CH-CH_3 + O_2{}^\bullet H$$

justifiant ainsi la formation des α et β-méthylstyrènes, soit donner un radical péroxy par addition d'oxygène

$$\phi\dot{C}(CH_3)-CH_3 + O_2 \longrightarrow \phi C(CH_3)(OO_\bullet)-CH_3$$
$$\phi CH_2-CH-CH_3 + O_2 \longrightarrow \phi CH_2-CH(OO^\bullet)-CH_3$$

qui est susceptible de se décomposer après isomération (38) : on peut ainsi rendre compte de la présence d'acétophénone et de benzylméthylcétone dans les produits réactionnels

$$\phi(CCH_3)(OO^\bullet)-CH_3 \longrightarrow \phi\dot{C}(OOCH_3)-CH_3 \longrightarrow \phi COCH_3 + O\dot{C}H_3$$

$$\phi CH_2-CH(OO^\bullet)-CH_3 \longrightarrow \phi CH_2-\dot{C}(OOH)-CH_3 \longrightarrow \phi CH_2COCH_3 + OH^\bullet$$

$\phi CH_2-CH(OO_\bullet)-CH_3$ pourrait s'isomériser par migration du méthyle

$$\phi CH_2-CH(OO_\bullet)-CH_3 \longrightarrow \phi CH_2-\dot{C}H-OOCH_3$$

qui conduirait après décomposition au phénylacétaldéhyde. Ce produit n'a pas été caractérisé, néanmoins sa présence est probable. Son oxydation ultérieure permettrait en tout cas de justifier les autres produits réactionnels isolés. De même que pour l'éthylbenzène, on peut justifier ainsi la formation de toluène.

$$\phi CH_2CHO + O_2 \longrightarrow \phi CH_2-\dot{C}O + \dot{O}_2H$$
$$\phi CH_2{}^\bullet CO \longrightarrow \phi CH_2{}^\bullet + CO$$
$$\phi CH_2{}^\bullet + RH \longrightarrow \phi CH_3 + R^\bullet$$

$\Phi CH_2{}^\bullet$ ainsi formé pourrait s'oxyder à nouveau et justifier la formation du benzaldéhyde (40)

$$\phi CH_2{}^\bullet + O_2 \longrightarrow \phi CH_2OO^\bullet \longrightarrow \phi\dot{C}HOH \longrightarrow \phi CHO + OH^\bullet$$

Le benzaldéhyde lui aussi peut subir une oxydation ultérieure : on justifierait ainsi la présence de phénol et benzène (40)

$$\phi CHO + O_2 \longrightarrow \phi\dot{C}O + O_2{}^\bullet H$$
$$\phi\dot{C}O \longrightarrow \phi^\bullet + CO$$
$$\phi^\bullet + RH \longrightarrow \phi H + R^\bullet$$
$$\phi\dot{C}O + O_2 \longrightarrow \phi\dot{C}O_3 \longrightarrow CO_2 + \phi O^\bullet$$
$$\phi O^\bullet + RH \longrightarrow \phi OH + R^\bullet$$

On constate donc que, comme pour l'éthylbenzène, on peut rendre compte de la plus grande fraction des produits d'oxydation (66 %) en supposant une attaque initiale de l'oxygène sur l'hydrogène benzylique qui paraît ainsi plus fragile que les hydrogènes des méthyles. Les conséquences de cette attaque benzylique sont des réactions de synthèse pour 44 % (Acétophénone) et de dégradation pour 22 % (α-méthylstyrène).

Bibliographie : V. p. 1812.

N° 320. — Oxydation ménagée en phase gazeuse (V) : tertiobutylbenzène,

par M. J. Jullien et Mme L. Minkevitch-Bonazzola.

(Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sicences, Orsay.)

Une technique simple d'oxydation ménagée en phase gazeuse permettant l'obtention de produits de masse moléculaire augmentée ou peu diminuée à haute concentration est appliquée au tertiobutylbenzène. Quatre-vingts pour cent de ceux-ci (cinq produits principaux, dont, notamment, le phényl-2 diméthyl éthylène et le benzyl méthyl éthylène) sont caractérisés et évalués quantitativement. Un mécanisme plausible de cette oxydation est proposé. La discussion des influences structurelles qui règlent les réactions étudiées dans les publications II à V est abordée.

Les travaux publiés et accessibles portent essentiellement sur l'oxydation du tertiobutylbenzène en présence de catalyseurs. Par exemple E.T. Crisp et G.H. Whitfield ont obtenu de bons rendements en acides carboxyliques en traitant le tertiobutylbenzène en phase liquide par l'oxygène ou l'ozone en présence de catalyseurs à base d'halogénures de Mn ou de Pb (21); Osamu Hibino et Shigéru Morita (19) ont obtenu 24 % d'anhydride maléique et des traces d'anhydride phtalique en oxydant le tertiobutylbenzène en phase gazeuse à 400° en présence de catalyseurs à base de métavanadate et molybdate d'ammonium; Shigéru Morita (27) a obtenu encore des proportions semblables en anhydride maléique en oxydant le tertiobutylbenzène par l'air à 400° en présence de V_2O_5. Le comportement du tertiobutylbenzène dans les conditions précisées ci-dessus (p. 1801) ne semble pas avoir fait l'objet de publications.

Dispositif expérimental et conditions de l'oxydation.

Nous avons oxydé le tertiobutylbenzène par l'oxygène pur en défaut vers 500 °C. (Des variations d'une dizaine de degrés sur la température de l'oxydation n'entraînent pas de modifications importantes dans la nature et la répartition des produits). Il a été préparé par réaction de Friedel et Craft entre le chlorure de tertiobutyle et le benzène (suivant la technique indiquée par Birch, Dean, Fidler et Lowry 10). Après distillation sa pureté a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. L'appareillage utilisé a déjà été décrit [Guedj et l'un de nous (36); brevet CNRS 975521 du 22.5.64]. Comme nous l'avons déjà signalé pour les carbures étudiés précédemment, il nous permet une extraction continue de produits d'oxydation primaires à bonne concentration (produits lourds).

Nous avons vérifié que, dans les conditions où nous opérions, (identiques à celles décrites ci-dessus p. 1801, 10 premières lignes du dernier alinéa, 98 à 99 % de l'oxygène introduit dans le réacteur était consommé (par la mesure du paramagnétisme des gaz de sortie). D'autre part le tertiobutylbenzène ne subit pas de craquage appréciable à 500° : les « produits lourds » recueillis en fin d'une expérience où l'on substitue l'azote à l'oxygène sont constitués par de l'hydrocarbure pratiquement pur (98 %).

Les produits lourds d'oxydation sur lesquels a porté notre étude, constituent 20 % de la masse totale d'hydrocarbure et d'oxygène consommés; 20 % sont constitués par de l'eau et produits hydrosolubles, le reste étant des gazeux non condensables dans des conditions où nous avons opéré (c'est-à-dire avec un condenseur réfrigéré par de l'eau à 25 °C). Le débit d'oxygène utilisé est de 0,32 mole/h, celui du carbure 2,31 moles/h (débit de carbure consommé 0,036 mole/h) d'où un rapport molaire carbure/oxygène dans le réacteur de l'ordre de 7.

Séparation et identification des produits d'oxydation.

Les constituants du mélange brut obtenu par oxydation sont figurés sur le chromatogramme du schéma 1 (voir les conditions utilisées au-dessous de ce schéma). Les pourcentages figurés pour chacun sur le chromatogramme sont indicatifs; ils sont évalués sans correction à partir de la surface des pics. 80 % environ des produits transformés sont constitués par 3 d'entre eux : le benzyl-2 propène (**1**), le ββ-diméthylstyrène (**2**) et le méthyl-2 indène (**3**). Cette identification a été réalisée de la façon suivante : une distillation rapide des produits bruts d'oxydation permet d'éliminer les « goudrons ». Puis on sépare les produits oxygénés par une filtration du distillat en solution dans le pentane sur alumine neutre (Fluka 507 C) activée par chauffage à 120° pendant une nuit. Les produits **1**, **2**, et **3** sont présents dans le filtrat comme le montre une chromatographie analytique effectuée dans les mêmes conditions que pour le produit brut d'oxydation. On les isole alors à l'état pur par chromatographie en phase gazeuse préparative et les identifie grâce aux données apportées par leurs spectres de masse (Atlas CH_4), Infrarouge (spectrophotomètre double faisceau Leitz Wezlar), de résonance magnétique nucléaire (Varian A 60 à 60 MC).

— *Le benzyl-2 propène* (**1**, 31 %), est isolé sur colonne (GESF 96,20 % chromosorb 45/60, 3 m, 165 °C). Sa pureté est vérifiée sur colonne polaire. Sa masse moléculaire donnée par le pic parent de son spectre de masse est 132 (fragmentation principale pour M-15 et 91). La formule brute suggérée par la mesure du rapport des intensités des pics P + 1 et P + 2 au pic P est $C_{10}H_{12}$. Son spectre infrarouge présente une absorption à 890 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation hors du plan du groupement $C = CH_2$ et 1 380 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation symétrique du groupe CH_3. La distribution des protons donnée par le spectre de résonance magnétique nucléaire (5 protons aromatiques vers 7,15 ppm, 2 protons benzyliques vers 3 ppm, 2 protons formant un multiplet complexe vers 4,7 ppm, 3 protons méthyliques vers 1,65 ppm) jointe aux résultats donnés plus haut nous amène à attribuer au produit **1** la formule

$$\varphi\text{-}CH_2 - C(CH_3) = CH_2.$$

— *Le ββ-diméthylstyrène* (**2**, *32 %*) est obtenu pur sur colonne (GESF 96, 20 % chromosorb 45/60 3 m, 165 °C); sa pureté est également vérifiée sur colonne polaire. Sa masse moléculaire donnée par le pic parent de son spectre de masse est la même que celle du produit **1**; de même pour sa formule brute. Son spectre infrarouge présente un doublet d'absorption vers 1 380 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation symétrique du groupement *gem* diméthyle. Son spectre de résonance magnétique nucléaire, enfin, est conforme au spectre du ββ-diméthylstyrène donné par Pople (23).

— *Le méthyl-2 indène* (**3**, *15 %*) est obtenu pur également sur colonne (GESF 96, 20 %, chromosorb 45/60, 170 °C); son spectre de masse présente un pic parent pour M = 130 (fragmentation principale M-15). La formule brute suggérée par la mesure des rapports des intensités des Pics P + 1 et P + 2 au pic P est $C_{10}H_{10}$. La présence du groupement méthyle est confirmée par infrarouge (absorption à 1 380 cm^{-1}). Le spectre RMN est conforme au spectre du méthyl-2 indène.

Signalons de plus que nous avons caractérisé du benzène et du toluène en faible quantité dans la tête de distillation des produits d'oxydation (pics moléculaires en spectrométrie de masse et temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse).

Discussion.

Les cinq produits d'oxydation du tertiobutylbenzène caractérisés, qui représentent 80 % de la masse totale des

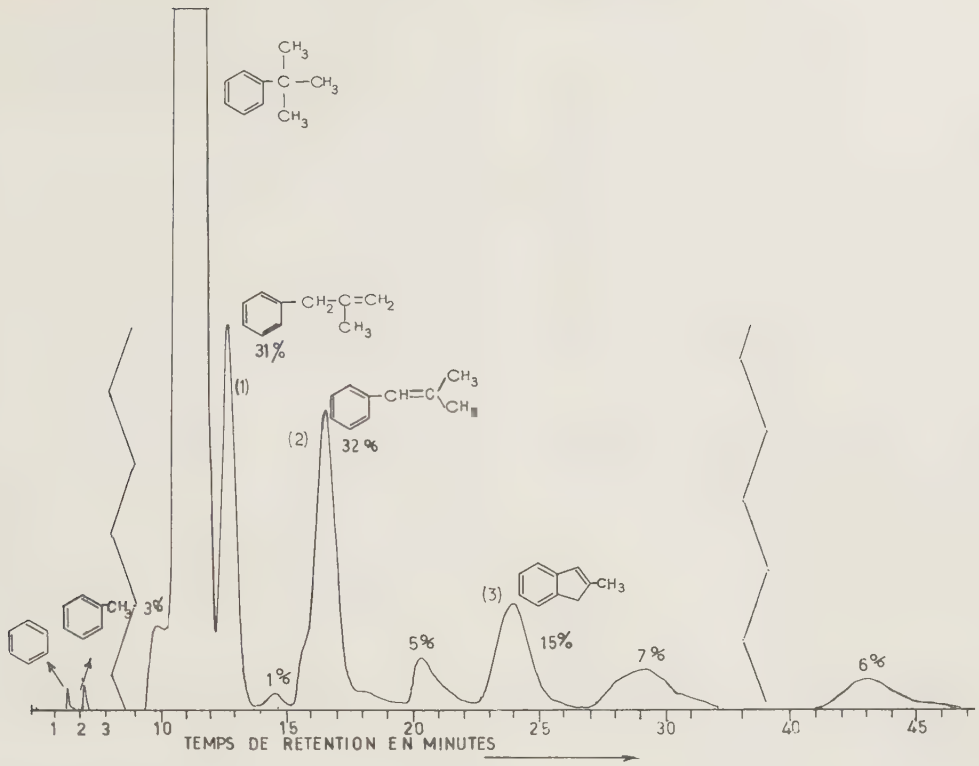


Schéma I. — Chromatogramme des produits bruts d'oxydation du tertiobutylbenzène et attribution des pics (fraction lourde). (Temp. 500°, débit d'O_2 0,32 mole/h, débit de carbure 2,31 moles/h.)

Appareil : Aerograph Autoprep A 700.

Colonne : longueur 3 m, diamètre 9,52 mm, phase stationnaire SE 30,20 % sur brique (maille 45-60), température de colonne 245 °C, gaz vecteur hydrogène (2 cm³/s).

produits transformés sont donc des hydrocarbures. Remarquons d'abord que le ββ-diméthylstyrène a été trouvé par Duffin, Hugues et Ingold (24) parmi les produits de nitration en phase gazeuse à 325°-350° du tertiobutylbenzène; le ββ diméthylstyrène, encore, et semble-t-il le benzyl-2 propène, figurent parmi les produits de chloration gazeuse photo induite du même hydrocarbure à 190-245° (25). Ces auteurs insistent sur la facilité d'isomérisation du radical méthyl-2, phényl-2, propyle en radical benzyl-1, méthyl-1, éthyle (7). Un travail plus récent de Slaugh et Raley (26) montre également que le tertiobutylbenzène chauffé en autoclave à température variant entre 400 et 525° avec une molécule pour cent d'un promoteur (chlorure, iodure organique ou d'une façon générale une source de radicaux libres), s'isomérise avec un bon rendement en isobutylbenzène.

En possession de ces données nous pouvons essayer d'interpréter nos résultats de la façon suivante.

Le radical méthyl-2, phényl-2, propyle proviendrait d'une réaction d'initiation de chaîne semblable à celles que nous avons invoquées pour les autres hydrocarbures étudiés, entre le tertiobutylbenzène et l'oxygène.

$$\phi C(CH_3)_3 + O_2 \xrightarrow[a]{} \phi C(CH_3)_2 - CH_2^{\bullet}$$

Il se réarrangerait ensuite suivant la réaction (*b*) (l'énergie d'activation estimée est de 8 kcal/mole 18) :

$$\phi C(CH_3)_2 - CH_2^{\bullet} \xrightarrow[b]{} \phi CH_2 - C^{\bullet}(CH_3) - CH_3$$

L'oxygène réagirait ensuite pour provoquer le départ d'un atome d'hydrogène supplémentaire (15) et l'on justifierait ainsi la formation de benzyl-2, propène et ββ-diméthylstyrène.

$$\phi CH_2 - \overset{\bullet}{C}(CH_3) - CH_3 + O_2 \xrightarrow[c]{} \phi CH = C(CH_3) - CH_3$$

$$\phi CH_2 - \overset{\bullet}{C}(CH_3) - CH_3 + O_2 \xrightarrow[d]{} \phi CH_2 - C(CH_3) = CH_2$$

Le méthyl-2 indène pourrait provenir du benzyl-2 propène ou du ββ-diméthylstyrène à la suite d'une déshydrogénation analogue justifiée dans une certaine mesure par la formation d'un deuxième cycle et l'augmentation du caractère aromatique de la structure.

On peut souligner que dans les conditions où nous opérons le radical méthyl-2, phényl-2, propyle initialement formé est probablement très peu stable par rapport au radical tertiaire en lequel il se transpose : aucun des produits transformés caractérisés n'en dérive directement. Il subit probablement une isomérisation en radical benzyl-1, méthyl-1, éthyle avant que l'oxygène n'ait eu le temps de réagir. On pourrait s'attendre à trouver dans les produits de la réaction de la benzylméthylcétone qui proviendrait de l'isomérisation par transfert du groupe CH_3 et de la décomposition du radical peroxy $\phi CH_2C(CH_3)(OO_{\bullet})\text{-}CH_3$ (la présence de ce produit en faible quantité est possible) néanmoins la mobilité des hydrogènes benzyliques du radical benzyl-1, méthyl-1, éthyle peut justifier l'importante quantité (63 %) d'éthyléniques obtenus.

Cette « mobilité » de l'hydrogène semble donc encore un facteur déterminant : mais alors que dans les cas précédents, elle ouvrait des voies vers des produits oxygénés ou à masse moléculaire accrue, dans le cas du tertiobutylbenzène, en raison même des structures mises en œuvre, elle entraîne une déshydrogénation.

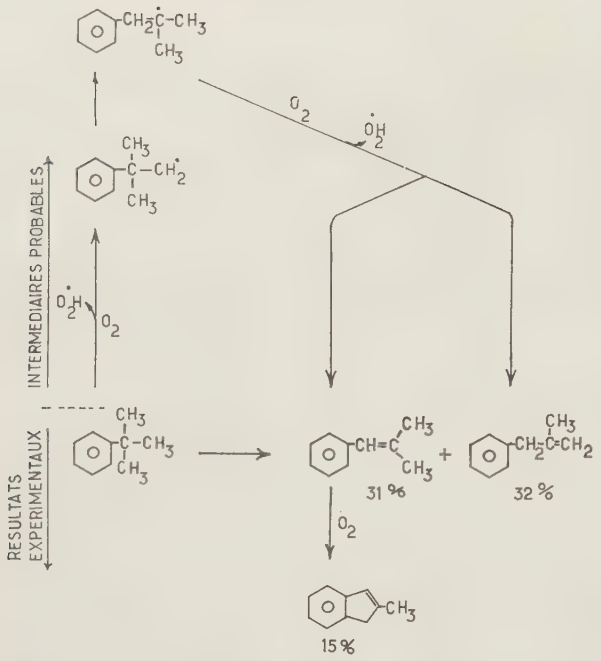


Schéma II. — Produits formés dans — et description plausible des mécanismes attachés à — l'oxydation ménagée du tertiobutylbenzène en phase gazeuse. (Temp. 500°, débit d'O_2 0,32 mole/h, débit de carb. 2,31 moles/h.)

Conclusion.

Les résultats analytiques de ce mémoire (tertiobutylbenzène) et des trois qui le précèdent (toluène, éthylbenzène, cumène) nous amènent à dégager quelques remarques en conclusion.

L'action de l'oxygène ne se limite pas mainfestement à une accélération du craquage de la molécule : de nouveaux radicaux apparaissent, parmi lesquels plusieurs sont oxygénés, qui conduisent, en partie, à des réactions de caractère synthétique.

Dans les conditions où nous avons opéré le taux de transformation en produits lourds s'améliore du toluène (10 %) et du tertiobutylbenzène (20 %), au cumène (45 %) et à l'éthylbenzène (50 %). Bien que ces résultats ne concernent que des rendements globaux et ne soient valables que pour des conditions très particulières on peut lier la plus grande facilité d'oxydation de ces deux derniers hydrocarbures à la réactivité de leurs hydrogènes en position benzylique. Cet ordre* se trouve justifié si l'on se reporte aux valeurs des énergies de liaison carbone-hydrogène
$D[\varphi\text{-}CH_2\text{—}H] = 77{,}5$ kcal (9); $D[\varphi\text{-}CH(CH_3) \text{—} H] = 75$ kcal (16); $D[\varphi\text{-}C(CH_3)_2 \text{—} H] = 74$ kcal (16).

On constate bien que dans la cas du toluène, la rupture de la liaison carbone-hydrogène (bien que relativement facile par rapport à la série aliphatique

$$D[CH_3 \text{—} CH_2 \text{—} H] = 97 \text{ kcal (29)}$$

du fait de la stabilité du radical benzyle) se trouve être moins aisée que pour ses homologues supérieurs l'éthylbenzène et le cumène. Les écarts relatifs sont plus marqués si on déduit des chiffres précédents, la chaleur de formation de $O_2H^\bullet$ $D[O_2H] = 47$ kcal (34); ils deviennent alors respectivement 30,5, 28 et 27 kcal. D'autre part, pour l'éthylbenzène et l'isopropylbenzène on peut rendre compte de 70 % environ des produits transformés à partir d'une attaque initiale de l'oxygène sur l'hydrogène benzylique; celui-ci paraît donc être beaucoup plus vulnérable que les hydrogènes méthyliques pour lesquels l'énergie de liaison avec le carbone voisin serait du même ordre de grandeur qu'une énergie de liaison carbone-hydrogène primaire en série aliphatique (97 kcal, 29).

Les produits de la réaction sont de deux sortes : des produits oxygénés et des hydrocarbures. La quantité des produits oxygénés est inférieure à 15 % des produits transformés pour le toluène et le tertiobutylbenzène; elle est de 35 % pour l'éthylbenzène, et de 55 % pour le cumène. Ces résultats et leur discussion suggèrent que dans le cas de $\varphi\text{-}CH_3$ c'est la grande réactivité de $\varphi\text{-}CH=O$ par rapport à l'inertie de $\varphi\text{-}CH_3$ qui explique la disparition des produits oxygénés lourds; dans le cas de $\varphi\text{-}C(CH_3)_3$ c'est l'impossibilité de déboucher sur des produits cétoniques relativement stables.

Les hydrocarbures sont de trois sortes : des produits dont le nombre d'atomes de carbone est augmenté, égal ou diminué, par rapport à l'hydrocarbure initial.

La formation de produits plus condensés semble favorisée par l'existence d'un site radicalaire peu encombré : on trouve 71 % de dibenzyle à partir du toluène, 15 % de produits de condensation divers à partir de l'éthylbenzène (diphényle, dibenzyle diphényl-1,2 propane, diphényl-2,3 butane); dans le cas du cumène et du tertiobutylbenzène ils n'existent probablement qu'en très faible quantité.

Les produits éthyléniques provenant d'une déshydrogénation du radical primaire formé sont particulièrement importants pour le tertiobutylbenzène qui n'offre pas d'autres possibilités d'évolution aux intermédiaires; leur pourcentage diminue de l'éthylbenzène au cumène au fur et à mesure qu'augmente la quantité de produits oxygénés formés.

Des commentaires plus détaillés sur les mécanismes des réactions radicalaires envisagés ici, et sur les facteurs de réactivité qui les conditionnent, paraissent prématurés dans l'état actuel de nos connaissances (notamment avant que l'analyse des produits d'oxydation gazeux non condensables dans nos conditions standards ait été effectuée).

D'un autre point de vue, les résultats précédents montrent qu'en restant dans des conditions techniques les plus simples possibles, les réactions réalisées qui sont bien loin d'être spécifiques sont tout de même associées à un degré de sélectivité qui doit être souligné : dans la fraction « lourde » on a mis en évidence la formation de 71 % de dibenzyle (toluène), 36 % de styrène (éthylbenzène), 44 % d'acétophénone (cumène) et 63 % de phénylbutènes (tertiobutylbenzène). Ces mêmes résultats suggèrent que la spécificité de ce type de réaction restera toujours fortement limitée tant que la structure moléculaire impliquée offrira de nombreux hydrogènes associés à des liaisons C-H de réactivité comparable.

Nous remercions M. D. Lefort, Maître de Recherches au CNRS, pour les utiles discussions à l'occasion de la mise au point de ces publications II à V.

(*) Confirmé par les nombreuses données cinétiques disponibles φ par exemple G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, **78**, 1047.

Bibliographie.

(1) W. H. Zartman et H. Adkins, *J. amer. chem. Soc.*, 1932, **54**, 1668.
(2) D. Gauthier et P. Gauthier, *Bull. Soc. chim.*, 1933, IV, **53**, 323.
(3) J. H. Burgoyne, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **161**, 48.

(4) J. H. BURGOYNE, *Proc. Roy. Soc.*, 1940, A **175**, 539.
(5) L. I. SMITH et C. F. ROUAULT, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 747.
(6) H. J. BARBER, R. SLACK et A. M. WOOLMAN, *J. chem. Soc.*, 1943, p. 100.
(7) W. H. URRY et M. S. KHARASCH, *J. amer. chem. Soc.*, 1944, **66**, 1438.
(8) M. S. KARASCH et W. H. URRY, *J. org. Chem.*, 1948, **13**, 101.
(9) M. SZWARC, *J. chem. Phys.*, 1948, **16**, 128.
(10) S. F. BIRCH, R. A. DEAN, F. A. FIDLER et R. A. LOWRY, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1362.
(11) Y. HIRSCHBERG, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 3241.
(12) F. RUST et W. E. VAUGHAN, *Ind. engng. Chem.*, 1949, **41**, 2595.
(13) H. B. HASS et M. L. BENDER, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 1767.
(14) E. B. BELL, J. H. RALEY, F. F. RUST, F. H. SEUBOLD et W. E. VAUGHAN, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **10**, 242.
(15) B. LEWIS et G. Von ELBE, *Combustion Flames and Explosions in Gases Academic Presse*, New York, 1951.
(16) C. H. LEIGH et M. SZWARC, *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 844.
(17) W. G. APPLEBY, W. H. AVERY, W. K. MEEBBOTT et A. F. SARTOR, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 1809.
(18) F. H. SEUBOLD, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 2532.
(19) OSAMU HIBINO et SHIGERU MORITA, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1957, **78**, 1764.
(20) *Organic Syntheses*, Col. Vol. n° 1, John Wiley et Sons, 1958, p. 144.
(21) E. T. CRISP et G. H. WHITFIELD, Brit. 804612, 1958, Nov. 19.
(22) R. W. FESSENDEN et J. S. WAUGH, *J. chem. Phys.*, 1959, **31**, 996.
(23) J. A. POPLE, W. H. SCHNEIDER et H. J. BERNSTEIN, *High Resolution Nulear Magnetic Resonance*, McGraw Hill, Book Company, 1959, p. 239.
(24) H. C. DUFFIN, E. D. HUGUES et C. INGOLD, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 2734.
(25) J. D. BACKHURST, E. D. HUGHES et C. INGOLD, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 2742.
(26) L. H. SLAUGH et J. H. RALEY, *J. amer. chem. Soc.*, 1960, **82**, 1259.
(27) SHIGERU MORITA, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1960, **33**, 309.
(28) G. M. BADGER et M. W. S. KIMBER, *J. chem. Soc.*, 1961, p. 3407.
(29) B. E. KNOX et H. B. PARLMER, *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 247.
(30) J. H. JONES, M. R. FENSKE, D. G. HUTTON et H. D. ALLENDORF, *J. Chem. Engn. Data*, 1961, **6**, 623.
(31) C. KRÖGER et G. BIGORAJSKI, *Erdöl. u. Kohle*, 1962, **15**, 109.
(32) V. F. TSEPALOV, *Kinetika i Kataliz*, 1962, **6**, 870.
(33) A. BOTHNER-BY et C. NAAP-COLIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 743.
(34) S. N. FONER et R. L. HUDSON, *J. chem. Phys.*, 1962, **36**, 2681.
(35) J. H. KNOX et C. H. J. WEELS, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 2786.
(36) R. GUEDJ et J. JULLIEN, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 1501.
(37) V. F. TSEPALOV, SHLYAPINTOKH et PHI HUANG CHOU, *Zh. fiz. Khim.*, 1964, **38**, 52.
(38) V. Ya. SHTERN, *Gas Phase oxidation of Hydrocarbons*, Pergamon Press, 1964, **163**, 164.
(39) J. A. BARNARD et V. J. IBBERSON, *Combust. Flame*, 1965, **9** (1), 81.
(40) J. A. BARNARD et V. J. IBBERSON, *Combust. Flame*, 1965, **9** (2), 149.
(41) M. NICALUSE et R. MARTIN, *Canad. J. Chem.*, 1965, 4315 Tome 43, 1120.
(42) R. GUEDJ, *Thèse Doct. ès sc. Phys.*, Orsay, 1966.
(43) American Petroleum Institute Catalog Spectra Data Research Project 44.

N° 321. — Condensation du carboxy-2 benzaldéhyde et du diazoacétate d'éthyle : nouvelle synthèse d'isocoumarines,

par Jacques AKNIN et Darius MOLHO.

(Laboratoire de Chimie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue Buffon, Paris, 5e.)

(Manuscrit reçu le 21.12.66.)

La condensation à température ordinaire, du carboxy-2 benzaldéhyde et du diazoacétate d'éthyle conduit à deux composés isocoumariniques :

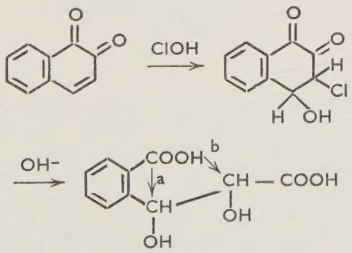
1° la carbéthoxy-4 isocoumarine;

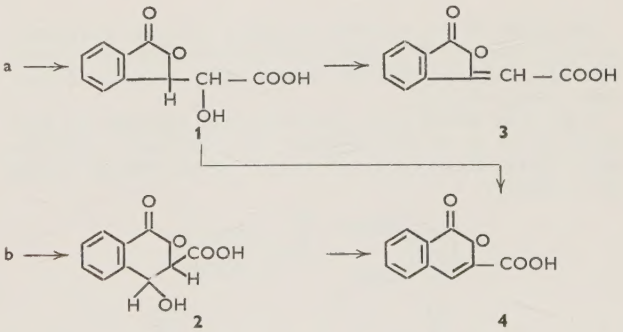
2° la carbéthoxy-3 hydroxy-4 dihydro-3,4 isocoumarine.

En utilisant le carboxy-2 aldéhyde deutérié sur la fonction carboxyle, le premier produit obtenu n'est pas deutérié alors que le deuxième l'est uniquement en position 3, comme le montre le spectre de RMN.

Le mécanisme de formation de ces isocoumarines est discuté.

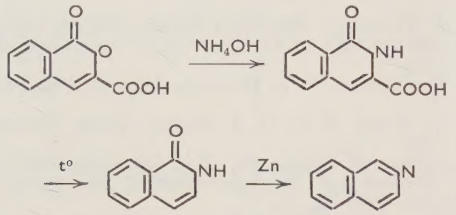
En vue de déterminer la structure d'un produit de condensation du phtalide et de l'oxalate d'éthyle (2), nous avions besoin d'un échantillon de carboxy-3 hydroxy-4 dihydro-3-4 isocoumarine **2**. Or, ce dérivé avait déjà été préparé simultanément, en 1892, par BAMBERGER et KITSCHETT (3) d'une part et ZINCKE (4), d'autre part, par oxydation de la β-naphtoquinone à l'aide d'hypochlorite.





Cependant, une bibliographie plus poussée de la question, nous a montré que la structure de ce composé est toujours en litige et qu'on ne peut définir avec certitude s'il est γ ou δ lactonique.

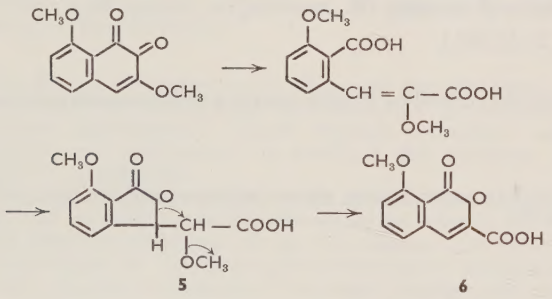
En effet si ZINCKE considère de prime abord que son produit d'oxydation est γ lactonique, **1**, BAMBERGER pense démontrer la structure δ lactonique **2**, pour ce même acide, en raison des faits suivants : par déshydratation acide (HCl ou Ac_2O) ou thermique de **2**, il obtient un acide **4**, défini comme étant la carboxy-3 isocoumarine, totalement différent de l'acide phtalylidène acétique **3**, connu depuis GABRIEL (5) et que normalement **1** aurait dû donner. **4** est bien l'acide à cycle hexagonal attendu puisque par traitement à l'ammoniaque, BAMBERGER aboutit à l'isoquinoléine :



ZINCKE (6), d'ailleurs, se rallie rapidement à l'opinion de BAMBERGER. Mais, en 1960, ADLER et coll. (7), s'ils ne contestent pas la structure hexagonale de **4**, considèrent néanmoins que l'acide provenant de l'oxydation de la β naphtoquinone par l'hypochlorite a bien un hétérocycle pentagonal **1** et non hexagonal **2**.

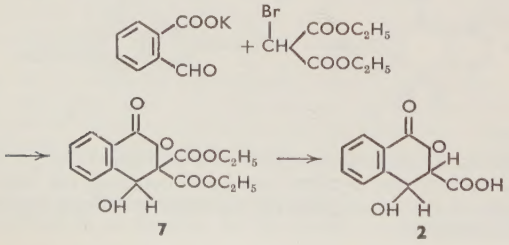
En effet, une nouvelle réaction d'expansion de cycle qu'ils ont mise en lumière pourrait expliquer que **1** puisse conduire à **4** par traitement acide ou thermique.

ADLER et coll. opérant avec la diméthoxy-3,8 β naphtoquinone qui leur permet d'isoler tous les intermédiaires recherchés, oxydent ce dérivé au periodate de Na en un acide carboxy-2 diméthoxy-3,8 cinnamique, lequel par simple fusion, se cyclise en un acide γ lactonique **5**, parfaitement isolable et dont les caractéristiques spectrales semblent en accord avec cette structure. Cet acide **5**, par traitement acide (HCl) ou par voie thermique subit un agrandissement de cycle pour conduire à la méthoxy-8 carboxy-3 isocoumarine **6**.



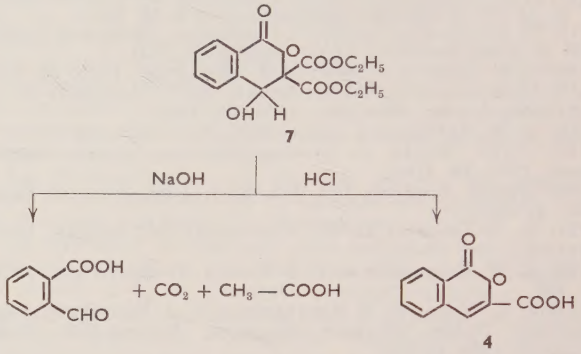
En raison de ces nouvelles données, si l'acide provenant de l'oxydation de la β-naphtoquinone est bien **1**, il n'existait donc aucune méthode décrite pour préparer **2** dont nous avions besoin.

C'est à la description d'une nouvelle méthode de synthèse de **2** et à l'élucidation des structures obtenues par ZINCKE, BAMBERGER et ADLER que le présent travail est consacré.



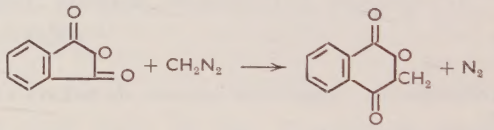
Pour lever toute ambiguïté quant à la dimension du cycle, nous avons tout d'abord pensé à utiliser la méthode de DURO et CONDORELLI (8). Ces auteurs, par condensation du carboxy-2 benzaldéhyde et du bromomalonate d'éthyle, en présence de carbonate de potassium, aboutissent à un aldol **7**, dont l'hétérocyle ne peut être qu'hexagonal en raison de son mode de formation.

Une simple saponification et une décarboxylation de l'acide malonique intermédiaire devrait conduire à **2**. En fait, l'hydrolyse alcaline par la soude ou la baryte de **7**, donne lieu à une rétroaldolisation avec récupération de carboxy-2 benzaldehyde et l'hydrolyse acide ne permet pas l'isolement de l'intermédiaire **2** qui subit une déshydratation concomitante pour donner **4** :

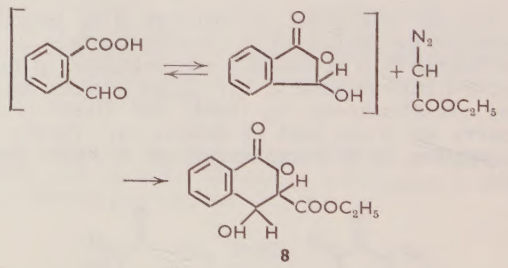


De même, toutes les tentatives pour remplacer dans la bromo-4 carboxy-3 dihydro-3,4 isocoumarine (9), le brome soit par un hydroxyle, par traitement à l'eau bouillante, soit par un groupement acétoxy grâce à l'acétate de sodium, se sont soldés par des échecs : la débromhydratation étant préférentielle pour aboutir à **4**.

Nous avons alors songé à utiliser une méthode d'agrandissement de cycle. On sait, en effet, depuis BHATI (10) que l'anhydride phtalique par traitement au diazométhane donne naissance à l'isochromanedione :



De même, en utilisant un cycle pentagonal ayant un degré d'oxydation inférieur, c'est-à-dire la forme cyclisée du carboxy-2 benzaldéhyde et le diazoacétate d'éthyle au lieu de diazométhane, on devrait puisque ce type de réaction est une méthode d'homologation, obtenir la structure hexagonale cherchée :



Et si le dérivé obtenu, hexagonal en raison de son mode de formation, est différent de l'ester correspondant au produit de BAMBERGER-ZINCKE, cette méthode de synthèse validerait la transposition proposée par ADLER.

La condensation effectuée entre l'*o*-carboxy benzaldéhyde et le diazoacétate d'éthyle a effectivement lieu et elle a permis d'isoler deux produits : le premier **8** après